

R requested Patent: JP3263493A
Title: LEAD-FREE HIGH-OCTANE GASOLINE ;
Abstracted Patent: JP3263493 ;
Publication Date: 1991-11-22 ;
Inventor(s): NAGASAWA TAKAO ;
Applicant(s): NIPPON OIL CO LTD ;
Application Number: JP19900063537 19900314 ;
Priority Number(s): ;
IPC Classification: C10L1/18 ;

Equivalents:

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title new gasoline having excellent start, acceleration at low-high speed range traveling stability, having specific vapor properties, comprising a component composition blended with a specific amount of methyl t-butyl ether.

CONSTITUTION: The objective gasoline which has vapor properties satisfying conditions shown by expression I and expression II [T30, T70 and T90 are fraction temperature (deg.C) at 30%, 70% and 90%], has a component composition satisfying conditions shown by expression III to expression V [V0 (WHOLE) and VA (WHOLE) are olefin content and aromatic substance content (vol)% of whole gasoline; VA (

⑫ 公開特許公報(A) 平3-263493

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)11月22日

C 10 L 1/18

Z

6958-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 無鉛高オクタン価ガソリン

⑯ 特 願 平2-63537

⑰ 出 願 平2(1990)3月14日

⑱ 発 明 者 長 沢 隆 夫 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石油株式会社中央技術研究所内

⑲ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号

⑳ 代 理 人 弁理士 野村 滋衛 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

無鉛高オクタン価ガソリン

2. 特許請求の範囲

- 1 下記の(1)および(2)式の条件を満たす蒸留性状ならびに下記の(3)、(4)および(5)式の条件を満たす成分組成を有し、かつメチルターブチルエーテルをガソリン全量を基準として3~30容量%配合してなることを特徴とする無鉛高オクタン価ガソリン。

$$50 \leq T_{70} - T_{30} \leq 85 \quad (1)$$

$$0.15 \leq \frac{T_{90} - T_{70}}{T_{70} - T_{30}} < 0.50 \quad (2)$$

$$0 \leq V_o (\text{WHOLE}) \leq 25 \quad (3)$$

$$V_A (\text{WHOLE}) \leq 50 \quad (4)$$

$$V_A (\geq T_{70}) \geq 85 \quad (5)$$

(上記式中、 T_{30} 、 T_{70} および T_{90} は30%、70%および90%留出温度(℃)をそれぞれ示し、また V_o (WHOLE) および V_A (WHOLE) はガソリン全体

のオレフィン分および芳香族分含有量(容量%)を、ならびに V_A ($\geq T_{70}$) は70%留出温度以上で留出する総留分の芳香族分含有量(容量%)をそれぞれ示す。)

- 2 ($T_{70} - T_{30}$) の値が60~85の範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の無鉛高オクタン価ガソリン。

$$3 \text{ 式 } 0 \leq V_o (\leq T_{30}) < 40$$

(上記式中、 V_o ($\leq T_{30}$) は30%留出温度以下の温度で留出する総留分のオレフィン分含有量(容量%)を示す)の条件をさらに満足することを特徴とする請求項1記載の無鉛高オクタン価ガソリン。

$$4 \text{ 式}$$

$$0.10 \leq \frac{T_{30} - T_{10}}{T_{70} - T_{30}} < 0.40$$

(上記式中、 T_{10} は10%留出温度(℃)を示す)の条件をさらに満足することを特徴とする請求項1記載の無鉛高オクタン価ガソリン。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は無鉛高オクタン価ガソリンに関し、詳しくは特定された蒸留性状および特定された成分組成を有する、各種性能に優れた新規な無鉛高オクタン価ガソリンに関するものである。

(従来の技術と発明の目的)

昭和50年より市販されていたオクタン価90~91の無鉛レギュラーガソリンは、運転条件によってノッキングを起こし易いという欠点を有していたため、昭和59年には96~98という高いオクタン価をもつ無鉛高オクタン価ガソリンが発売された。この無鉛高オクタン価ガソリンは従来の無鉛レギュラーガソリンに比べてノッキング防止性に優れたものであったが、最近の自動車技術の向上に伴い、より高度の運転性を可能にする品質を有するガソリン、すなわち始動性に優れ、低速域、中速域、高速域ならびに登坂時の加速性に優れ、さらに走行安定性にも優れた新しい無鉛高オクタン価ガソリンの出現が要望されるようになってきた。

- 3 -

用されている素材および点火プラグのくすぶりに対して悪影響を及ぼす芳香族の含有量を、特定留分範囲において減少させることができ、その結果としてさらに高いモーター法オクタン価(MON)およびディストリビューション法オクタン価(DON)を有する無鉛高オクタン価ガソリンが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の目的は、従来の無鉛高オクタン価ガソリンと比べて、停止状態から低速への加速、低速から中速への加速、中速から高速への加速、高速でのさらなる加速性、登坂力などの各種加速性、低温での始動性および低温での運転性(暖機性)がさらに優れ、しかもオレフィンの含有量と芳香族の含有量が特定留分範囲において減少せしめられ、かつ、モーター法オクタン価(MON)およびディストリビューション法オクタン価(DON)が一段と向上した新規な無鉛高オクタン価ガソリンを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

すなわち、本発明に係る無鉛高オクタン価ガソ

本発明者とその共同研究者らは上記の要求を満足する新ガソリンとして、蒸留性状と成分組成を細かく規定した新しいタイプの無鉛高オクタン価ガソリンを開発し、これについて先に特許出願を行った(特開昭63-289091、同63-317590、特開平1-234497参照)。

これらの出願に開示された無鉛高オクタン価ガソリンは、停止状態から低速への加速、低速から中速への加速、中速から高速への加速、高速でのさらなる加速性、登坂力などの各種加速性、低温での始動性および低温での運転性(暖機性)の各点で、従来の無鉛高オクタン価ガソリンを凌ぐものである。

本発明者はこれらの従来技術を踏まえてさらに研究を重ねた結果、メチルーイーブチルエーテルを必須成分として配合することにより、各種加速性、低温での始動性および低温での運転性(暖機性)において上記無鉛高オクタン価ガソリンと同等の性能を有し、しかもガソリンの安定性に悪影響を及ぼすオレフィンの含有量と、燃料系統に使

- 4 -

リンは、下記の(1)および(2)式の条件を満たす蒸留性状ならびに下記の(3)、(4)および(5)式の条件を満たす成分組成を有し、かつメチルーイーブチルエーテルをガソリン全量を基準として3~30容量%配合してなることを特徴とする。

$$50 \leq T_{70} - T_{30} \leq 85 \quad (1)$$

$$0.15 \leq \frac{T_{90} - T_{70}}{T_{70} - T_{30}} < 0.50 \quad (2)$$

$$0 \leq V_0(\text{WHOLE}) \leq 25 \quad (3)$$

$$V_A(\text{WHOLE}) \leq 50 \quad (4)$$

$$V_A(\geq T_{70}) \geq 85 \quad (5)$$

なお、上記式中、 T_{30} 、 T_{70} および T_{90} は30%、70%、および90%留出温度(℃)をそれぞれ示し、また $V_0(\text{WHOLE})$ および $V_A(\text{WHOLE})$ はガソリン全体のオレフィン分および芳香族分含有量(容量%)を、 $V_A(\geq T_{70})$ は70%留出温度以上で留出する総留分の芳香族分含有量(容量%)をそれぞれ示している。

以下、本発明の内容をより詳細に説明する。

本発明の無鉛高オクタン価ガソリンは、前述し

- 5 -

-728-

- 6 -

たとおり、

①(1) および(2) 式の条件を同時に満足する蒸留性状を有する

②(3)、(4) および(5) 式の条件を同時に満足する成分組成を有する

③メチル・tert・ブチルエーテルをガソリン全量基準として3~30容量%配合してなる

の条件をすべて満足するものであることが必要である。これら各条件のいずれか1つでも満たさない場合には、前述のような各種性能に優れた無鉛高オクタン価ガソリンを得ることはできない。

①の条件はガソリンの蒸留性状に関するものであり、(1) 式はガソリンの70%留出温度(T_{70})と30%留出温度(T_{30})との差を規定するもので、その値は50~85℃、好ましくは55~85℃、さらに好ましくは60~85℃、さらに好ましくは65~80℃の範囲にある。また(2) 式は90%留出温度(T_{90})と70%留出温度(T_{70})との差と、(1) 式で示した $T_{70}-T_{30}$ との比($(T_{90}-T_{70})/(T_{70}-T_{30})$)を規定したものであり、その値は0.15以上0.50未

満、好ましくは0.25以上0.45以下の範囲にある。

なお、本発明でいう30%留出温度、70%留出温度および90%留出温度はいずれもJIS K 2254の燃料油蒸留試験方法で規定されている留出温度を意味する。

本発明において、ガソリンの蒸留性状が(1) および(2) 式の条件を同時に満足しない場合には、各種加速性および低温での始動性や運転性(暖機性)が劣るため好ましくない。

②の条件はガソリンの成分組成に関するものであり、(3) 式はガソリン全体のオレフィン分含有量が0~25容量%、好ましくは0~20容量%であることを、(4) 式はガソリン全体の芳香族分含有量が50容量%以下、好ましくは45容量%以下であることをそれぞれ示している。また、(5) 式は70%留出温度(T_{70})以上の温度で留出する総留分の芳香族分含有量が85容量%以上、好ましくは90容量%以上であることを示している。

なお、本発明でいうオレフィン分含有量および芳香族分含有量はJIS K 2536の燃料油炭化水素成

- 7 -

分試験方法(けい光指示薬吸着法)により測定される値を意味している。

本発明において、ガソリンの蒸留性状が(3) および(4) 式の条件を同時に満足しない場合には、ガソリン自体の安定性が悪化したり、燃料系統に使用されている素材に対して悪影響を及ぼす恐れがあるため好ましくない。一方、本発明において、ガソリンの成分組成が(5) 式の条件を満足することは、各種加速性をより向上させるために必要である。

③の条件はガソリンの調合剤に関するものであり、本発明の無鉛高オクタン価ガソリンにあっては、メチル・tert・ブチルエーテルがガソリン全量を基準として3~30容量%、好ましくは5~25容量%配合されることが必要である。

本発明において、上記エーテルの配合量が3容量%未満の場合には、ガソリンのMONおよびDONを高めることができない。一方、上記エーテルの配合量が30容量%を越える場合には、燃費が悪化し、運転性に不具合を生ずる。

- 8 -

本発明の無鉛高オクタン価ガソリンは、通常95以上、好ましくは98以上のリサーチ法オクタン価を有するものである。なお、このリサーチ法オクタン価とは、JIS K 2280のオクタン価およびセタン価試験方法により測定されるオクタン価を意味するものである。

本発明の無鉛高オクタン価ガソリンを製造する際に用いるメチル・tert・ブチルエーテル以外の調合剤およびそれらの調合割合は任意であり、原油の常圧蒸留によるナフサ留分を分留して得られる軽質ナフサ、接触分解法、水素化分解法などで得られる分解ガソリン、接触改質法などで得られる改質ガソリン、オレフィンの重合により得られる重合ガソリン、イソブタンなどの炭化水素に低級オレフィンを付加(アルキル化)することにより得られるアルキレート、アイソメレート、脱n-パラフィン油、またはこれらの特定範囲の留分や芳香族炭化水素などを調合剤として用いることができる。

本発明の無鉛高オクタン価ガソリンは、例えば、

改質ガソリン10～30容量%、分解ガソリンの初留点～80℃の軽質留分0～30容量%、改質ガソリンの沸点130℃～終点までの重質留分20～40容量%、アルキレート0～25容量%、軽質ナフサ0～25容量%およびメチル- α -ブチルエーテル5～30容量%を調合することによって得ることが可能である。しかしながら、本発明においては、前述したとおり、最終的に調合されたガソリンが①に示した蒸留性状〔(1)および(2)式〕ならびに②に示した成分組成〔(3)、(4)および(5)式〕の条件を同時に満足することが重要であり、そのためには単に上記の例のように調合剤を混ぜれば本発明の無鉛高オクタン価ガソリンが製造できるというものではなく、使用する調合剤の性状（蒸留性状、組成など）およびこれに応じた調合割合を厳密に選択する必要がある。

また、本発明の無鉛高オクタン価ガソリンの蒸留性状および成分組成については、前述の①および②に示した条件を満足することが重要であるが、その他、10%留出温度が40～55℃および90%留出

温度が150～175℃の範囲内であることが望ましい。また、ガソリンの安定性の面から、式

$$0 \leq V_{90} (\leq T_{30}) < 40 \text{ (容量\%)}$$

（上記式中、 $V_{90} (\leq T_{30})$ は30%留出温度以下の温度で留出する総留分のオレフィン含有量（容量%）を示す）

の条件を満たす成分組成であることが望ましい。さらに、ガソリンの各種加速性および低温での始動性や運転性（暖機性）をさらに高めるため、式

$$0.10 \leq \frac{T_{30} - T_{10}}{T_{70} - T_{30}} < 0.40$$

（上記式中、 T_{10} は10%留出温度（℃）を示す）

の条件を満たす蒸留性状を、すなわち、30%留出温度（ T_{30} ）と10%留出温度（ T_{10} ）との差と、(1)式で示した $T_{70} - T_{30}$ との比（ $T_{90} - T_{70} / T_{70} - T_{30}$ ）が0.10以上0.40未満、好ましくは、0.15以上0.35以下であることが望ましい。

本発明の無鉛高オクタン価ガソリンにおいて、必要に応じてフェノール系、アミン系などの酸化

— 11 —

防止剤、シッフ型化合物やチオアミド系化合物などの金属不活性化剤、有機リン系化合物などの表面着火防止剤、コハク酸イミド、ポリアルキルアミン、ポリエーテルアミンなどの清浄分散剤、多価アルコールおよびそのエーテルなどの氷結防止剤、有機酸のアルカリ金属やアルカリ土類金属塩、高級アルコールの硫酸エステルなどの助燃剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などの帯電防止剤、およびアゾ染料などの着色剤など、公知の燃料油添加剤を1種または数種組み合わせて添加してもよい。これら燃料油添加剤の添加量は任意であるが、通常、その合計添加量が0.1重量%以下となるように添加するのが好ましい。

またさらに、本発明の無鉛高オクタン価ガソリンには、必要に応じてメタノール、エタノール、イソプロパノール、 α -ブタノール、エチル- α -ブチルエーテル、メチル- α -アミルエーテルおよびエチル- α -アミルエーテルなどのオクタン価向上剤を添加することができる。これらオク

タン価向上剤の添加量も任意であるが、通常、15重量%以下が好ましい。

（発明の実施例）

以下、本発明の内容を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらに何等限定されるものではない。

実施例および比較例

中東系原油より得られる接触改質ガソリン21容量部、中東系原油より得られる流動接触分解ガソリンの軽質留分18容量部、中東系原油より得られる接触改質ガソリンの重質留分26容量部、イソブタンと低級オレフィンのアルキル化反応により得られたアルキレート10容量部、中東系原油より得られる軽質ナフサ15容量部およびイソブチレンとメタノールの反応により得られるメチル- α -ブチルエーテル10容量部を配合し、本発明の無鉛高オクタン価ガソリンを得た。

第1表に上記基材の性状を、また第2表に得られた無鉛高オクタン価ガソリンの性状をそれぞれ示した。

— 13 —

—730—

— 14 —

また比較のため、メチル・tert-ブチルエーテル10容量部を配合し、本発明の(1)式、(2)式、(5)式の条件を満たさない無鉛高オクタンガソリンを調合し、その性状を第2表に併記した。

この実施例と比較例のガソリンを用いて以下に示す各種の性能評価試験を行い、その結果を第3表に示した。

〔加速性能試験1（低速→中速、中速→高速）〕

総排気量1500cc、マニュアルトランスミッション、キャブレター仕様の乗用自動車（A車）、総排気量1800cc、オートマチックトランスミッション、キャブレター仕様の乗用自動車（B車）を使用し、平坦路、トップギヤ、絞り弁全開加速の条件で車速が40→80km/h および80→120 km/h に達するまでの時間を測定した。

〔加速性能試験2（中速→高速）〕

総排気量1800cc、オートマチックトランスミッション、燃料噴射式仕様の乗用自動車（C車）および総排気量2000cc、オートマチックトランスミッション、燃料噴射式仕様の乗用自動車（D車）

を使用し、平坦路、Dレンジ、絞り弁全開加速の条件で車速が60→120 km/h に達するまでの時間を測定した。

〔加速性能試験3（登坂力）〕

A車およびB車を使用し、5%登り勾配路、サードギヤ、絞り弁全開加速の条件で車速が40→80 km/h に達するまでの時間を測定した。

〔低温始動性試験〕

A車およびC車を使用し、気温0℃の条件でエンジンが始動するまでの時間を測定した。

〔低温運転性試験〕

A車およびC車を使用し、気温0℃の条件での運転性をデメリット評点により評価した。なお、デメリット評点はC R C レポート№499（1978年9月発行）の第65～69頁に記載の試験方法および同第4～5頁のE.Driveability Rating Systemに記載の起算方法により求めたものであり、この数値が小さい程運転性が優れることを示すものである。

— 15 —

— 16 —

第1表

		改 質 ガソリン	分解ガソリン の軽質留分	改質ガソリン の重質留分	アルキレート	軽質ナフサ	メチル・tert- ブチルエーテル
蒸留性状 ⁽¹⁾ ℃	初 留 点	31	25	142	35	27	沸点55℃
	50%留出温度	103	37.5	154	106.5	40	
	95% "	150	59	180	168	82.5	
組 成 ⁽²⁾ 容量%	飽 和 分	44.2	48.7	1.4	100	100	—
	オレフィン分	0.1	50.8	0	0	0	—
	芳香族分	55.7	0	98.6	0	0	—

(1): JIS K 2254による。

(2): JIS K 2536による。

— 17 —

第2表

		実施例	比較例
密 度 g/cm ³ (15℃) ⁽¹⁾		0.748	0.752
リード蒸気圧 kgf/cm ² (37.8℃) ⁽²⁾		0.635	0.615
リサーチ法オクタン価 ⁽³⁾		100.0	100.0
モーター法オクタン価 ⁽³⁾		89.2	89.0
ディストリビューション法オクタン価 ⁽⁴⁾		98.4	98.2
(5) 蒸留性状 ℃	初留点	25	30
	10%留出温度 (T ₁₀)	45	53.5
	30% " (T ₃₀)	61	75.5
	50% " (T ₅₀)	83.5	99
	70% " (T ₇₀)	132	120
	90% " (T ₉₀)	155.5	154
	95% " (T ₉₅)	167	166
	終 点	190	196
	T ₇₀ -T ₃₀	71	44.5
(6) 組 成 容量%	T ₉₀ -T ₇₀ /T ₇₀ -T ₃₀	0.33	0.76
	T ₃₀ -T ₁₀ /T ₇₀ -T ₃₀	0.23	0.49
	飽和分	43.6	39.2
	オレフィン分 [V _O (WHOLE)]	9.1	16.3
	芳香族分 [V _A (WHOLE)]	37.3	44.5
	V _A (≧T ₇₀)	92.5	82.0
	V _O (≦T ₃₀)	17.2	48.8

(1):JIS K 2249による。 (2):JIS K 2258による。
(3):JIS K 2280による。 (4):ASTM D 2886 による。
(5):JIS K 2254による。 (6):JIS K 2536による。

第3表

		実施例	比較例	向上率%	
加速性能試験 1 (sec)	40→80km/h	A車	14.51	14.80	2.0
		B車	12.23	12.47	1.9
	80→120 km/h	A車	18.40	18.77	2.0
		B車	10.04	10.28	2.1
	加速性能試験 2 (sec)	C車	16.67	17.07	2.3
		D車	15.16	15.54	2.4
	加速性能試験 3 (sec)	A車	26.78	27.49	2.6
		B車	18.98	19.52	2.8
低溫始動性試験(sec)	A車	0.8	1.8		
	C車	0.9	1.6		
低溫運転性試験 (デリット評点)	A車	12	78		
	C車	6	35		